

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-201619

(43)Date of publication of application : 06.09.1986

(51)Int.Cl. C01F 7/02
C01F 7/30
// C04B 35/10

(21)Application number : 60-042093

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
TAIMEI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 04.03.1985

(72)Inventor : IGA TAKEO
HATANO SHOGO
KAMIYANAGI TOKIO

(54) EASILY SINTERING ALUMINA POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare easily sintering alumina powder for producing a dense sintered body with ease by pyrolyzing aluminium ammonium carbonate hydroxide to form fine α -alumina powder, and disintegrating the α -alumina powder.

CONSTITUTION: α -alumina powder contg. 80% primary particles having 0.2μ particle size consisting at least partly of particle of secondary particles is obtd. by pyrolyzing aluminium ammonium carbonate hydroxide. Then, the alumina powder is disintegrated to convert the secondary particles to primary particles. By this method, α -alumina powder contg. 80% primary particles having 0.2μ particle size is provided wherein the mean particle size of the secondary particles is 0.25μ and the content of the particles having 0.2μ particle size is 40wt%. The alumina powder provides a dense sintered body having 98% density of the theoretical density when it is sintered at $1,350^{\circ}\text{C}$ under normal or reduced pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-201619

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 昭和61年(1986)9月6日
 C 01 F 7/02 7508-4G
 7/30 7508-4G
 // C 04 B 35/10 7412-4G 審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭発明の名称 易焼結性アルミナ粉体およびその製造法

⑯特 願 昭60-42093

⑰出 願 昭60(1985)3月4日

⑱発明者 伊 賀 武 雄 名古屋市北区名城2-2番6-23
 ⑱発明者 幡 野 昭 五 長野県上伊那郡南箕輪村3177の7番地
 ⑱発明者 上 柳 登 紀 夫 長野県上伊那郡辰野町大字平出1842の6番地
 ⑲出願人 工業技術院長
 ⑳復代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名
 ㉑出願人 大明化学工業株式会社 長野県上伊那郡南箕輪村3685番地の2
 ㉒代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

易焼結性アルミナ粉体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 下記の(a)~(d)で定義されたものであることを特徴とする、易焼結性アルミナ粉体。

(a) 1350℃以下の温度で常圧または減圧下に焼結したときに、理論密度の98%以上の緻密質焼結体を与えるものであること。

(b) 直径0.2ミクロン以下の一次粒子が80%以上(個数基準)含まれていること。

(c) 平均二次粒子径が0.25ミクロン以下であり、かつ粒径0.2ミクロン以下の粒子が40重量%以上含まれていること。

(d) アルミナが実質的にα-アルミナであること。

2. 下記の工程(i)および(ii)からなることを特徴とする、下記の(a)~(d)で定義

された易焼結性アルミナ粉体の製造法。

(i) アルミニウムアンモニウムカーボネートハイドロオキシドを熱分解して、直径0.2ミクロン以下の一次粒子が80%以上(個数基準)含まれかつこの一次粒子が少なくとも一部が二次粒子を形成しているところの、実質的にα-アルミナからなるアルミナ粉体を形成させること。

(ii) 上記アルミナ粉体を解砕処理に付して、二次粒子の実質的に全量を一次粒子に解砕すること。

(a) 1350℃以下の温度で常圧または減圧下に焼結したときに、理論密度の98%以上の緻密質焼結体を与えるものであること。

(b) 直径0.2ミクロン以下の一次粒子が80%以上(個数基準)含まれていること。

(c) 平均二次粒子径が0.25ミクロン以下であり、かつ粒径0.2ミクロン以下の粒子が40重量%以上含まれていること。

(d) アルミナが実質的にα-アルミナであること。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

技術分野

本発明は、常圧または減圧焼結法によって比較的低温で緻密質の焼結体を与える易焼結性 α -アルミナ粉体およびその製法に関する。

先行技術

現在焼結用アルミナ粉体を与える方法としては、バイヤー法を始めとしてアルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ソーダをハロヒドリンで分解して得たアルミナ水和物を焙焼する方法、アンモニウムミョウバンを熱分解する方法などが知られている。これらのアルミナ粉体は通常粉砕工程を経て焼結体製造用として使用されているが、純度99%以上の高純度アルミナ焼結体を製造するためには1600℃前後の高温で焼結させるのが通常である。これは高純度焼結体の場合は、焼結温度を低下させるための焼結助剤（例えば SiO_2 ）の添加が制限されるためである。このような高温で焼結体を得ることは、多量の焼成エ

ネルギーを必要とするばかりでなく、焼成炉には高価な耐火材を必要として熱源の選定も制限されるなど、製造コストが非常に高くなる。そのため、より低温で焼結しうるアルミナ粉体の出現が望まれている。

粉体の焼結性を向上させるためには、粒子の微細化および単粒子化をしなければならず、このため原料粉体を粉砕処理することが一般に行われている。しかし、上記のような方法で得られるアルミナ粉体は通常一次粒子径が0.3ミクロン程度かそれ以上であるため、高度な粉砕処理をしても焼結性を大巾に向上させることは困難である。また、これらのアルミナ粉体は比較的強固な二次凝集体を形成しているために高い粉砕エネルギーが必要であり、従って粉砕の際に不純物が混入しやすく粉体の純度を低下させるという欠点もある。

発明の概要

要旨

本発明者らは先にアルミニウムアンモニウムカーボネートハイドロオキシド

($\text{NH}_4\text{Al}(\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、以下AAOHと略記する)を熱分解して得たアルミナ粉体を使用して、粉砕処理をしなくても1600℃程度で緻密なアルミナ焼結体を製造する方法を発明した(第106590号特許/特公昭56-9447号公報)。この化合物

($\text{NH}_4\text{Al}(\text{CO}_3(\text{OH})_2$)からは0.2ミクロン以下の一次粒子からなる微粉の α -アルミナ粉体が容易に得られ、またこれは強い二次凝集を形成していない。本発明者らはこの点に注目して、該アルミナ粉体を単に解砕処理に付すだけで純度を低下させることなく単粒子化することにより焼結性が大巾に向上することを見出して、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明による易焼結性アルミナ粉体は、下記の(a)~(d)で定義されたものであること、を特徴とするものである。

(a) 1350℃以下の温度で常圧または減圧下に焼結したときに、理論密度の98%以上の緻密質焼結体を与えるものであること。

(b) 直径0.2ミクロン以下の一次粒子が80%以上(個数基準)含まれていること。

(c) 平均二次粒子径が0.25ミクロン以下であり、かつ粒径0.2ミクロン以下の粒子が40重量%以上含まれていること。

(d) アルミナが実質的に α -アルミナであること。

また、本発明による下記の(a)~(d)で定義された易焼結性アルミナ粉体の製造法は、下記の工程(i)および(ii)からなること、を特徴とするものである。

(i) アルミニウムアンモニウムカーボネートハイドロオキシドを熱分解して、直径0.2ミクロン以下の一次粒子が80%以上(個数基準)含まれかつこの一次粒子が少なくとも一部が二次粒子を形成しているところの、実質的に α -アルミナからなるアルミナ粉体を形成させること。

(ii) 上記アルミナ粉体を解砕処理に付して、二次粒子の実質的に全量を一次粒子に解砕すること。

(a) 1350℃以下の温度で常圧または減圧下に焼結したときに、理論密度の98%以上の緻密な焼結体を与えるものであること。

(b) 直径0.2ミクロン以下の一次粒子が80%以上(個数基準)含まれていること。

(c) 平均二次粒子径が0.25ミクロン以下であり、かつ粒径0.2ミクロン以下の粒子が40重量%以上含まれていること。

(d) アルミナが実質的に α -アルミナであること。

効果

本発明によるアルミナ粉体は、従来のアルミナ粉体では同時には充足しえなかった要件(a)~(d)を併有する点で従来の製品と区別しうるものである。

そして、このようなアルミナ粉末は、たとえば特定のアルミナを解砕することによって得ることができる。

粉体の粉砕方法としては従来から20 ϕ 程度の粉砕媒体を用いたボールミル粉砕が一般的であ

るが、一次粒子が0.2ミクロン以下の微粉体を単粒子化するには長時間が必要であって、これにより十分な粉砕を行うことは工業的にはほとんど不可能である。最近、5 ϕ 以下の粉砕媒体を用いてこれを粉体と共に湿式または乾式で強制攪拌するか、または振動させて粉砕を行う方法が開発されているが、これらの粉砕方法においても通常アルミナ粉体を粉砕するためにはかなり高い粉砕エネルギーを与える必要があり、例えば強制攪拌の場合に攪拌翼は周速10m/secという様な高速で運転されている。従って、粉砕の際の粉砕媒体の磨耗等による不純物の混入は避けられない。

しかしながらAACHを熱分解して得られたアルミナは、上記の粉砕方法において例えば粉砕媒体を5 ϕ 以下として攪拌翼の周速を0.3m/sec程度の低速回転で粉砕しても工業的にも製造可能な比較的短い時間で十分に単粒子化されることが判明した。これはAACHから得られるアルミナの二次凝集が弱いことに起因するものと思われ、さらにこれによってきわめて優れ

た焼結性を示すようになるのは、とりもなおさずこのアルミナの一次粒子径が微細であるためであろう。このアルミナが弱い二次凝集しか示さないのは出発母塩であるAACHの形態が残りにくいことと関係があり、またこのアルミナは1150℃程度の低い温度で速やかに均一に α 化するため粒子の揃った微細な α -アルミナが生成するものと思われる。

この結果、得られたアルミナ粉体は不純物による汚染が極めて少ないうえ、微細で単粒子化しているため、大気中常圧焼結で従来より200ないし300℃も低い1350℃以下の焼結温度で、理論密度の98%以上の緻密な高純度アルミナ焼結体を得ることができる。

高強度の焼結体を得るには焼結体の結晶粒子をできるだけ小さく揃えることが必要であるが、従来のアルミナ粉体は少なくとも1600℃程度の焼結温度が必要のため、結晶粒子は2~3ミクロン以上に成長してしまう。そのため高強度の焼結体を得るにはホットプレス法などの特殊な焼結技

術を必要とするので、製造コストが高くその上成形体の形状も制限されてしまう欠点がある。

しかし、本発明で得られるアルミナ粉体は、低温焼結ができるため、結晶成長を抑えることが可能であって、高強度の焼結体が大気中常圧下の焼成で容易に得られるものである。

また、低温で焼結できるということは、焼成時のエネルギーコストを大巾に低減するばかりでなく、一般の陶磁器用として使用されている汎用炉でも緻密なアルミナ焼結体の製造が可能となり工業的に極めて有利である。

さらにまた0.2ミクロン以下というような微粒の粉体は成形性が劣るとされているが、本発明によるアルミナ粉体は微粉であるにもかかわらず、2000kg/cm²の静水圧プレスにより2.3g/cm³の高密度が得られ優れた成形性を示した。

成形密度が高くなることは焼結体の寸法精度を上げることにつながり、高コストである焼結後の加工費を節約できる。

発明の具体的な説明易焼結性アルミナ粉末

本発明による易焼結性アルミナ体は、前記の要件(a)～(d)を併有するものである。

要件(a)は本発明アルミナ粉末を間接的に定義するものというべきであるが、このような要件を持つアルミナ粉末は従来存在しなかったものと考えられる。すなわち、理論密度の98%以上の緻密質焼結体を与えるアルミナ粉末は従来も存在したが、そのような緻密質焼結体を低温で得るには加圧焼結法によって製造しなければならなかったからである。なお、本発明によるアルミナ粉末は、加圧焼結法によっても緻密質焼結体を与えるものもあることはいうまでもない。

要件(b)および(c)は、本発明アルミナ粉末が本質的に微細粒子からなることを示すものである。ここで、一次粒子の粒度分布の測定法は、下記の通りである。すなわち、該粉末の電子顕微鏡写真上の粉末像から粒子の二軸平均径を測定し、これを基に個数基準粒度分布を求める。また、二

ルミナ粉末は、しかも要件(a)をも有するものは、本発明によってはじめて提供されたものである。

易焼結性アルミナ粉末の製造

上記のようなアルミナ粉末は、直径0.2ミクロン以下の一次粒子が80%（個数基準）以上含まれかつこの一次粒子の少なくとも一部が二次粒子を形成しているところの、実質的に α -アルミナからなるアルミナ粉末を解砕処理に付して、二次粒子の実質的に全量を一次粒子に解砕することによって製造することができる。

解砕処理に付すべき上記のようなアルミナの一例は、AAOHの熱分解によって得たものである。AAOHの熱分解によるそのようなアルミナ粉末の製造の詳細は、特公昭56-9447号公報に記載されている。

上記のような一次粒子からなるアルミナ粉末を選定したことによって、本発明アルミナ粉末は低い粉碎エネルギー印加の下での解砕処理によって容易に得ることができる。

次粒子の粒度分布測定法は、下記の通りである。すなわち、該粉末をヘキサメタリン酸ソーダの0.1重量%溶液中に超音波分散器にて3分間分散させて、試料懸濁液を調製する。光透過式粒度分布測定器（セイシン企業製「ミクロンフォートサイザーSKN1000型」）により粒度分布を測定する。

要件(d)は、本発明アルミナが実質的に α -アルミナであることを示すものである。ここで、「実質的に α -アルミナである」ということは、 α -アルミナの含量が90重量%以上であることを意味する。

要件(b)～(d)は、相関して本発明アルミナ粉末を特徴づけるものである。すなわち、粒径の小さい一次粒子からなるアルミナ粉末は適当なアルミナ前駆体たとえばAAOHを低温で熱分解することによって得ることができるが、そのような低温で生成したアルミナは α -アルミナではない（たとえば、 α -アルミナ含量が90重量%未満）。従って、要件(b)～(d)を併有するア

好ましい解砕処理は、直径5mm以下のセラミック製ビーズを粉碎媒体として使用した、乾式または湿式の粉碎装置によって実施することができる。特に好ましい解砕処理は、直径5mm以下のセラミック製ビーズを粉碎媒体として、アルミナを水性スラリーとして回転円筒内で適当な攪拌翼を用いて攪拌することからなるものである。その場合の「低い粉碎エネルギー印加の下で」ということは、たとえば、直径10cmの回転円筒内で解砕を行なう場合には攪拌翼の周速が0.3m/秒程度であるということである。この条件では、5～48時間の粉碎で目的の解砕が行なわれることがふつうである。

易焼結性アルミナ粉末の用途

本発明アルミナ粉末は、アルミナ粉末として各種の用途に供することができる。

本発明アルミナ粉末は易焼結性であるところより、焼結体の製造に利用することが好ましい。

アルミナ粉末の焼結は常法に従って行なうことができる。具体的には、たとえば、必要に応じて

バインダー（たとえばポリビニルアルコール）および（あるいは）共焼結成分（たとえば酸化マグネシウム）を配合した粉体状態のあるいは水性スラリー状態の本発明アルミナ粉体を加圧成形して所望形状のプレフォームとし、これを適当温度たとえば1300～1350℃で1～2時間加熱して焼結させればよい。焼結雰囲気は非還元性であることが望ましい。本発明アルミナによれば、プレフォームの焼結を常圧または減圧状態で行なうことができ、そのような低温かつ非加圧焼結の場合にも理論密度の98%以上の緻密質焼結体が得られる。焼結体の密度が理論密度の98%以上であるところから、この焼結体はそれが実質的にアルミナ100%からなるものである場合は透光性の製品である。

実施例 1

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ を1200℃の温度で2時間焼成して、平均一次粒子径が0.15ミクロンでありかつ一次粒子の81%（個数基準）が0.2ミクロン以下である α -アルミナを得た。

は表-3に示す通りであった。

実施例 2

実施例1の条件で得られた本発明粉体および市販アルミナを2000 kg/cm²の静水圧プレスで成形後、大気圧中で1300℃にて2時間焼成した。得られた結果は、表-4に示す通りであった。

このアルミナ粉体に3倍量の純水を加えてスラリーとし、2φmmのアルミナビーズが約80%充填されたアルミナ製円筒容器（直径10cm）に入れて攪拌翼周速50cm/秒の条件で24時間粉砕した。これによって得られた粉体は、平均二次粒子径が0.23ミクロンで0.2ミクロン以下の粒子が41重量%であった。このアルミナ粉体を2000 kg/cm²の静水圧プレスで成形して、成形密度2.3 g/cm³の試験片を得た。大気中常圧で1300℃～1600℃の各温度で1時間焼成した焼結密度の結果は、表-1に示す通りであった。また、同一条件で焼結させた106590号特許の製法によるアルミナおよび市販アルミナの結果を比較に載せた。

本発明アルミナ粉体の粉砕前と粉砕後の化学分析を行って、その結果を表-2に示した。

上記で得られた焼結体中で焼結密度が3.9 g/cm³前後となった試料片を研磨し、ケミカルエッチングした後、走査型電子顕微鏡により微構造の観察を行った。この結果、焼結体の平均結晶粒径

表-1 焼結体密度 (g/cm³)

焼成温度 (℃)	本発明アルミナ	106590号特許の製法によるアルミナ	市販アルミナA	市販アルミナB
1300	3.86	2.61	3.41	2.63
1350	3.92	3.10	3.61	3.23
1400	3.96	3.60	3.76	3.54
1450	3.96	3.77	3.84	3.67
1500	3.97	3.87	3.83	3.81
1550	3.98	3.91	3.87	3.90
1600	3.98	3.93	3.88	3.95

表-2 アルミナ化学分析値 ($\mu\text{g/g}$)

元 素	粉 碎 前	粉 碎 後
N a	3 . 3	4 . 5
K	2 . 5	2 . 8
F e	4 . 6	5 . 3
S i	6 . 2	7 . 4
M g	0 . 3	0 . 9

表-3 焼結体微構造

	本発明アルミナ	市販アルミナA	市販アルミナB
焼 成 温 度	1350℃	1600℃	1550℃
焼 結 密 度	3.92g/cm ³	3.83g/cm ³	3.90g/cm ³
平均結晶粒径	0.7 μm	3.0 μm	2.5 μm

表-4 焼結体密度 (g/cm^3)

焼成温度 (℃)	本発明アルミナ	市販アルミナA	市販アルミナB
1300	3.92	3.64	3.05